

JP2196893

Publication Title:

LUBRICANT OIL COMPOSITION AND FUNCTIONAL POLYMER USED THEREIN

Abstract:

Abstract not available for JP2196893

Abstract of corresponding document: EP0368395

Lubricating oil composition comprising a major proportion of a mineral lubricating oil and, as viscosity index improver, a hydrogenated block copolymer or olefin copolymer functionalised by the presence of carboxyl groups attached to the polymer chain by a sulphonamido linkage. As novel products, carboxyl functionalised hydrogenated polyalkadienes and star copolymers. Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

Courtesy of <http://v3.espacenet.com>

⑫ 公開特許公報(A)

平2-196893

⑤ Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成2年(1990)8月3日

C 10 M 159/12
135/108519-4H
8519-4H※

審査請求 未請求 請求項の数 10 (全13頁)

⑭ 発明の名称 潤滑油組成物およびそれに使用する官能性重合体

⑯ 特 願 平1-289832

⑰ 出 願 平1(1989)11月7日

優先権主張 ⑱ 1988年11月7日 ⑲ イギリス(GB) ⑳ 8826026.0

㉒ 発 明 者 アリエ・ファン・ゾン オランダ国、1031・セー・エム・アムステルダム、バトハ
アイスウエヒ・3㉓ 発 明 者 テランス・ウィリアム・ベイツ イギリス国、マージサイド、ヘスウエル、タワー・ロー
ド・ノース、リングメル(番地なし)㉔ 出 願 人 シェル・インターナシ オランダ国、ザ・ハーグ・2596・ハー・エル、カレル・フ
ヨナル・リサーチ・マ
ートスハツペイ・ベ
ー・ヴェー㉕ 代 理 人 弁理士 川口 義雄 外2名
最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

潤滑油組成物およびそれに使用する官能性
重合体

2. 特許請求の範囲

(1) 主要剤合の鉱物潤滑油および、粘度指数向上
剤としての、スルホンアミド結合により重合体鎖
に結合したカルボキシル基の存在により官能性を
付与した水素化ブロック共重合体または水素化オ
レフィン重合体を包含する潤滑油組成物。(2) カルボキシル官能性置換基が構造
 $\text{R SO}_2 \text{NH}-$ [式中、Rはカルボキシルを含有
する有機性の基を表わす]を有する請求項1に記
載の組成物。(3) Rがカルボキシフェニル基を表わす請求項2
に記載の組成物。

(4) 水素化ブロック共重合体または水素化オレフ

イン共重合体を、式 $\text{R SO}_2 \text{N}_3$ [式中、Rは請
求項2または3に記載の意味を有する]のスルホ
ニルアジドと反応させることにより官能性を付与
する請求項2または3に記載の組成物。(5) 水素化ブロック共重合体または水素化オレフ
イン共重合体とスルホニルアジドとの官能基形成
反応を、場合によりラジカルスカベンジャーの存
在下に、反応体^ととともに100℃～300℃の範囲の
温度で加熱することにより行なう請求項4に記載
の組成物。(8) 官能性を付与した水素化ブロック共重合体ま
たは水素化オレフィン共重合体が、(a)式 $\text{A}-\text{B}$
[式中、Aは分子量5,000～50,000のモノアルケ
ニル芳香族重合体ブロックであり、且つBは平均
分子量10,000～1,000,000のモノアルファオレフ
インまたは共役ジエンから誘導したオレフィン重
合体ブロックである]のジブロック共重合体であ

って、ただし水素化により脂肪族不飽和の少なくとも50%が、また芳香族不飽和の20%未満が還元されている前記ジブロック共重合体；(b) 水素化により脂肪族不飽和の少なくとも80%が、また芳香族不飽和の20%未満が還元された分子量10,000～1,000,000の水素化ポリアルカジエン；(c) 共役ジエンおよび／またはモノアルケニルアレンから誘導した少なくとも4つのアームをもつポリ（ポリアルケニル結合剤）核を包含する水素化星形重合体であって、ただし水素化により脂肪族不飽和の少なくとも80%が、また芳香族不飽和の20%未満が還元された前記水素化星形重合体である請求項1～5のいずれか一項に記載の組成物。

(7) (a) において、ブロックAがポリスチレンであり、且つブロックBをエチレン、プロピレン、ブチレン、ソブレン、ブタジエン、またはこれらの混合物から誘導し、(b) において、オレフィン

有する油濃縮物、および特定のV I添加剤自体に關する。

内燃機関用の潤滑油の粘度指数を改善するための種々の重合体物質がある。このような物質には、水素化スチレン／イソブレンジブロック共重合体、オレフィン共重合体、並びにジビニルベンゼン誘導核およびポリオレフィンアームを有する水素化星形（放射形）共重合体を含む。エンジンの開発が進むにつれ、潤滑油の性能特性に対する要求も増大し、基本的なV I作用に加えて更に有利な特性を達成するための多くの試みが続けられている。このような特性の1つは粘弾性挙動であり、本出願人は、今回、カルボキシル基を重合体鎖上に導入することによりこの特性を有利に改良できることを発見した。

従って、本発明は、主要割合の潤滑油および、粘度指数向上剤としての、スルホンアミド結合

共重合体がポリブタジエンまたはポリイソブレンであり、並びに(c) において、星形核をジビニルベンゼンから誘導し、且つ重合体アームを、場合によりスチレンと共重合させた、イソブレンまたはブタジエンから誘導する請求項6に記載の組成物。

(8) 潤滑油と、請求項1～7のいずれか一項に定義したカルボキシル官能性ブロック共重合体またはオレフィン共重合体10～30重量%とを包含する油濃縮物。

(9) 請求項6または7に定義した官能性水素化ポリアルカジエン。

(10) 請求項6または7に定義した官能性水素化星形重合体。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、潤滑油粘度指数向上剤（V I）を含有する潤滑油組成物、このようなV I添加剤を含有

（ $-SO_2NH-$ ）を介して重合体鎖に結合したカルボキシル基の存在により官能性を付与した水素化ブロック共重合体またはオレフィン共重合体を包含する潤滑油組成物を提供する。このような官能性重合体は、好ましくは構造 RSO_2NH- にカルボキシル官能性置換基を有しており、水素化ブロック共重合体またはオレフィン共重合体を式 RSO_2N_3 (1) [式中、Rはカルボキシルを含有する有機性の基、特にカルボキシ芳香族基、例えばカルボキシフェニル基である]のスルホンアジドと反応させることにより製造するのが好都合である。

一般式Iの有機基Rはカルボキシル基以外の置換基を含有していてもよく、このような置換基の例としては、ハロゲン原子、即ち、フッ素、塩素、臭素またはヨウ素原子；シアノ基；水酸基；ジアルキルアミノ基；ニトロ基またはベンゾイル基で

ある。Rで表わされる芳香族基は、例えば、アルキルまたはシクロアルキル基を担持していてもよく、またRで表わされるアルキル基は、例えば、芳香族またはシクロアルキル基を担持していてもよい。Rがヘテロ環状基、例えば、チエニル、フリルまたはピリジル基を表わしたり、または、これらの基の1つを水素化することにより得られる基である場合も対象とする。基Rの特定の具体例は、3-カルボキシ-4-ヒドロキシフェニル、3-カルボキシ-4-クロロフェニル、4-(カルボキシメトキシ)フェニル、3,4-ジカルボキシフェニル、5-カルボキシナフチル、2-ネオペンチル-5-カルボキシフェニルおよび2-エチル-5-カルボキシフェニル基である。

本発明の方法は、好ましくは、選択的に水素化したブロック共重合体またはオレフィン共重合体と一般式Iのアジドとの混合物を、100℃～300

℃で水素化ブロック共重合体はそれ自体VI向上剤として知られている製品である。従って、このような共重合体は式A-B〔式中、Aは平均分子量5,000～50,000のモノアルケニル芳香族重合体ブロック、好ましくはポリスチレンであり、および、Bは平均分子量10,000～1,000,000のモノ α -オレフィンまたは共役ジエンから誘導されたオレフィン重合体ブロックである〕のジブロック共重合体であり得、ただし、水素化により脂肪族不飽和の少なくとも80%が、また芳香族不飽和の20%未満が還元されているものである。このような水素化ジブロック共重合体は、例えば、「Shellvis 50」(「Shellvis」は商標である)のように市販されているものもあり、また、英国特許第1336746号にも記載されている。詳述すると、共役ジエンは好ましくはブタジエン、イソプレンまたはこれらの混合物である。ブロック共重合体がブ

で、詳しくは150℃～250℃の範囲の温度に加熱することにより行なう。一般式Iのアジドは、何らかの適当な方法、例えば、粉末混合機、溶融器、慣用のラバーミル、または内部混合機、または押し出し機を用いるなどして、ブロック共重合体と混合し得る。

アジドのほかに、他の成分、例えば安定剤も配合できる。所望により、本発明方法は、ブロック共重合体の脂肪族炭素-炭素結合の分解を防止するためにラジカルスカベンジャーの存在下で行なってもよい。ラジカルスカベンジャーの具体例は、4,4'-メチレンビス-2,6-ジ-1-ブチルフェノールの商標「IonoX 220」、および、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-1-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼンの商標「IonoX 330」のような、立体障害を有するフェノールである。

本発明の潤滑油組成物に配合するために改良さ

されたブロック共重合体はそれ自体VI向上剤として知られている製品である。従って、このような共重合体は式A-B〔式中、Aは平均分子量5,000～50,000のモノアルケニル芳香族重合体ブロック、好ましくはポリスチレンであり、および、Bは平均分子量10,000～1,000,000のモノ α -オレフィンまたは共役ジエンから誘導されたオレフィン重合体ブロックである〕のジブロック共重合体であり得、ただし、水素化により脂肪族不飽和の少なくとも80%が、また芳香族不飽和の20%未満が還元されているものである。このような水素化ジブロック共重合体は、例えば、「Shellvis 50」(「Shellvis」は商標である)のように市販されているものもあり、また、英国特許第1336746号にも記載されている。詳述すると、共役ジエンは好ましくはブタジエン、イソプレンまたはこれらの混合物である。ブロック共重合体がブ

ロックBとして α -モノオレフィン重合体ブロックを含有する場合には、好適なモノオレフィンはエチレン、プロピレンおよびブチレンまたはこれらの混合物である。

ブロック共重合体を、水素化して、そのオレフィン性不飽和を少なくとも50%、好ましくは初期のオレフィン性二重結合の少なくとも80%、ただし、芳香族不飽和の、好ましくは少なくとも10%未満還元する。水素化は好ましくは均一または不均一の触媒の何れかを用いた溶液で行なう。芳香族およびオレフィンの両方の二重結合を還元し

たい場合には、比較的厳しい水素化条件を用いてよい。しかしながら、好ましくは、より容易に飽和されるオレフィン性二重結合を比較的穏やかな水素化条件でまず還元し、その後、所望であれば、温度と圧力を上昇させて、芳香族不飽和の還元を効率的に行なってもよい。触媒は、コバルトもしくはニッケル塩、またはアルコキシドをアルミニウムアルキル化合物で還元したものが好ましい。適する触媒としては、酢酸ニッケル、ニッケルオクトエート、またはニッケルアセチルアセトネートをアルミニウムアルキル化合物、例えばアルミニウムトリエチルまたはアルミニウムトリイソブチルで還元したものが包含される。

ブロック共重合体は、潤滑油中、例えば0.75~10、好ましくは1~4.5重量%の比率で使用できる。更に別の添加剤、例えば洗浄剤を使用してもよい。

を有するポリ(ポリアルケニル結合剤)核(通常はジビニルベンゼン)であり得、ただし水素化により脂肪族不飽和の少なくとも50%が、また芳香族不飽和の20%未満が還元されたものである。このような水素化星形重合体は、例えば、

「Shollvis」200 および250 のように市販され、英国特許第1575507号にも記載されている。詳述すると、水素化星形重合体は以下の反応段階:

(a) 1種以上の共役ジエン、および、場合により1種以上のモノアルケニル芳香族化合物を溶液中、陰イオン性重合開始剤の存在下で重合してリビング重合体を形成すること、

(b) リビング重合体を、リビング重合体1モル当たり少なくとも0.5モルのポリアルケニル結合剤、ただし少なくとも2つの非共役アルケニル基を有しハロゲン原子を有さないようなものと反応させて、星形重合体を形成すること、および、

あるいは、ブロック共重合体はオレフィン共重合体、例えば、エチレンとプロピレンから製造したもので代用してもよい。より便宜的には、上記のジブロックまたは後述の星形重合体に関して記載した方法に従ってポリイソブレンをアニオン重合し、その後、触媒を不活性化し、ジブロックおよび星形重合体に関し本明細書中に記載した方法に従って再度水素化することにより、純粋なエチレン-プロピレン交互共重合体を製造できる。このオレフィン共重合体はVI向上剤として市販されているオレフィン共重合体の理想的なモデルと考えられる。

あるいは、ブロック共重合体は、水素化星形(放射形)共重合体、例えば、場合によりスチレンと共重合した共役ジエンおよび/またはモノアルケニルアレン、通常はイソブレンまたはブタジエンより誘導した少なくとも4つの重合体アーム

(c) 星形重合体を水素化して水素化星形重合体を形成すること、
により製造できる。

この方法の反応段階(a)で製造されるリビング重合体は、ポリ(ポリアルケニル結合剤)核から外側に伸びる水素化重合体鎖の前駆体である。

周知のように、リビング重合体は、共役ジエンおよび場合によりモノアルケニル芳香族化合物を、陰イオン性重合開始剤としてのアルカル金属またはアルカリ金属炭化水素、例えばナトリウムナフタレンの存在下でアニオン溶液重合することにより製造してもよい。好適な重合開始剤は、リチウムまたはモノリチウム炭化水素である。適当なリチウム炭化水素には、不飽和化合物、例えば、アリルリチウム、メタリルリチウム;芳香族化合物、例えばフェニルリチウム、トリルリチウム、キシリルリチウムおよびナフチルリチウム並びに、特

に、アルキルリチウム、例えばメチルリチウム、エチルリチウム、プロピルリチウム、ブチルリチウム、アミルリチウム、ヘキシルリチウム、2-エチルリチウムおよびn-ヘキサデシルリチウムが包含される。s-ブチルリチウムが好ましい重合開始剤である。重合開始剤は、場合により更に別の単量体と一緒に、2つ以上の段階で重合混合物に添加し得る。リビング重合体はオレフィン性不飽和、および、場合により芳香族不飽和のものである。

反応段階(a)で得られたリビング重合体は、線状不飽和リビング重合体であり、1種以上の共役ジエン、例えばC₄ ~ C₁₂共役ジエンおよび、場合により、1種以上のモノアルケニル芳香族化合物から製造される。

適当な共役ジエンの特定の具体例には、ブタジエン(1,3-ブタジエン)；イソプレン；1,3-ペン

デシルメタクリレート、オクタデシルメタクリレート)、塩化ビニル、塩化ビニリデン、カルボン酸のモノビニルエステル(例えば酢酸ビニルおよびステアリン酸ビニル)から誘導してもよい。好ましくは、リビング重合体は全て炭化水素単量体から誘導する。リビング重合体の製造にモノアルケニル芳香族化合物を使用する場合には、その量は、使用するジエンの重量を基にして50重量%以下であるのが好ましい。

リビング重合体はリビングホモポリマー、リビング共重合体、リビングターポリマー、リビングテトラポリマー等であり得る。リビングホモポリマーは、Mがカルバニオン基、例えばリチウムであり、且つAがポリブタジエンまたはポリイソプレンである式A-Mにより表わされ得る。イソプレンのリビング重合体が好ましいリビングホモポリマーである。リビング共重合体は、A-Bがブ

タジエン(ビペリレン)；2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン；3-ブチル-1,3-オクタジエン、1-フェニル-1,3-ブタジエン；1,3-ヘキサジエン；および4-エチル-1,3-ヘキサジエンが包含され、ブタジエンおよび/またはイソプレンが好適である。

1種以上の共役ジエンのほかに、リビング重合体は、部分的に、1種以上のモノアルケニル芳香族化合物から誘導してよい。好適なモノアルケニル芳香族化合物は、モノビニル芳香族化合物、例えば、スチレン、モノビニルナフタレン並びにそのアルキル化誘導体、例えば、o-, m-およびp-メチルスチレン、α-メチルスチレンおよび1-ブチルスチレンである。スチレンが好ましいモノアルケニル芳香族化合物である。またリビング重合体は部分的に少量の他の単量体、例えば、モノビニルピリジン、アクリル酸およびメタクリル酸のアルキルエステル(例えばメチルメタクリレート、ド

ロック、ランダムまたはテーパー共重合体、例えばポリ(ブタジエン/イソプレン)、ポリ(ブタジエン/スチレン)またはポリ(イソプレン/スチレン)である式A-B-Mにより表わされ得る。このような式は、厳密ではなく、リビング重合体内の単量体の配列を限定するものではない。例えば、リビングポリ(イソプレン/スチレン)共重合体は、リビングポリイソブレン-ポリスチレンブロック共重合体、リビングポリスチレン-ポリイソブレンブロック共重合体、リビングポリ(イソブレン/スチレン)ランダム共重合体、リビングポリ(イソブレン/スチレン)テーパー共重合体またはリビングポリ(イソブレン/スチレン/イソブレン)ブロック共重合体であってよい。リビングターポリマーの具体例としては、リビングポリ(ブタジエン/スチレン/イソブレン)ターポリマーが挙げられる。

前述したように、リビング共重合体はリビングブロック共重合体、リビングランダム共重合体、またはリビングテーパー共重合体であってよい。リビングブロック共重合体は、単量体の段階的重合、例えばイソプレンを重合してリビングポリイソプレンを形成し、次いで、他の単量体、例えばスチレンを添加して、式ポリ-イソブレン-ポリスチレン-Mを有するリビングブロック共重合体を形成するなどして製造してよく、あるいは、スチレンを先ず重合してリビングポリスチレンを形成し、次いで、イソプレンを添加して、式ポリスチレン-ポリイソブレン-Mを有するリビングブロック共重合体を形成してもよい。

重合混合物中に存在する単量体のモル比が制御された水準に維持されるように、最も反応性の高い単量体を、反応性のより低い単量体またはその単量体混合物の何れかを含有する重合反応混合物

並びに特にエーテル類、例えばジメチルエーテル、メチルエチルエーテル、ジエチルエーテル、ジ-n-プロピルエーテル、ジ-n-ブチルエーテル、ジオクチルエーテル、ジベンジルエーテル、ジフェニルエーテル、アニソール、1,2-ジメチルオキシエタン、o-ジメトキシベンゼン、および環式エーテル類、例えばテトラヒドロフランである。

リビングテーパー共重合体は、単量体混合物の場合、および単量体間の反応性の差により製造される。例えば、単量体Aが単量体Bより反応性が高い場合には、共重合体の組成は殆ど純粋なポリ-Aの組成から、殆ど純粋なポリ-Bの組成に徐々に変化する。従って、各リビング共重合体分子においては、3つの領域が識別できるが、これらが徐々に相互に入り込みあい、明確な境界が無い状態になる。外側の領域の1つはほぼ完全に単量体Aから誘導された単位からなり、且つ単量体

にゆっくり添加することにより、リビングランダム共重合体を製造してもよい。また、このモル比の維持は、共重合すべき単量体混合物をゆっくりと重合混合物に添加することによっても達成される。リビングランダム共重合体はまた、所謂ランダムマイザー (randomizer) の存在下で重合を行なうことによって製造してもよい。ランダムマイザーは触媒を不活性化させない極性化合物であり、ランダム共重合を起こす性質を有している。適当なランダムマイザーは第三アミン、例えば、トリメチルアミン、トリエチルアミン、ジメチルエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン、ジメチルアニリン、ピリジン、キノリン、N-エチルピペリジン、N-メチルモルホリン；チオエーテル、例えばジメチルスルフィド、ジエチルスルフィド、ジ-n-プロピルスルフィド、ジ-n-ブチルスルフィド、メチルエチルスルフィド；

Bから誘導された少量の単位のみを含有し、中間領域では、単量体Bから誘導された単位の相対量が大きく増大し、且つ単量体Aから誘導された単位の相対量が減少する。一方、他の外側の領域はほぼ完全に単量体Bから誘導された単位からなり、且つ単量体Aから誘導された少量の単位のみを含有する。ブタジエンおよびイソプレンのリビングテーパー共重合体が好ましいリビングテーパー共重合体である。

上記方法の反応段階(a)で製造したリビング共重合体は、ポリ(ポリアルケニル結合剤)核から外側に伸びる水素化重合体鎖の前駆体であるため、好ましい水素化重合体鎖は水素化ポリブタジエン鎖、水素化ポリイソブレン鎖、水素化ポリ(ブタジエン/イソブレン)鎖、水素化ポリ(ブタジエン/スチレン)鎖、および水素化ポリ(イソブレン/スチレン)鎖であるといえる。

リビング重合体を形成する際に用いる溶媒は、例えば炭化水素のような不活性液体溶媒、例えば脂肪族炭化水素、例えばペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、2-エチルヘキサン、ノナン、デカン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンまたは芳香族炭化水素、例えば、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、キシレン、ジエチルベンゼン、プロピルベンゼンである。シクロヘキサンが好ましい。炭化水素の混合物、例えば、潤滑油も使用してよい。

重合を行なう温度は、例えば (-) 50℃ ~ 150℃で、好ましくは 20℃ ~ 80℃のように広範囲に変化してよい。反応は、不活性雰囲気下、例えば真空下で行なうのが適しており、及び、加圧下、例えば 0.5 ~ 10 bar (50,000 ~ 1,000,000 Pa) の圧力下で行なってもよい。

リビング重合体を製造するのに用いる重合開始することが可能であり、この点において、従来の共役ジエン重合性単量体、例えば、ブタジエン、イソプレン等とは異なっている。純粋な、または、工業用等級のポリアルケニル結合剤を使用してもよい。このような化合物は、脂肪族、芳香族またはヘテロ環式であり得る。脂肪族化合物の具体例には、ポリビニルおよびポリアリルアセチレン、ホスフェート、およびホスファイト並びに、ジメタクリレート、例えば、エチレンジメタクリレートが包含される。適当なヘテロ環式化合物の具体例には、ジビニルピリジンおよびジビニルチオフェンが包含される。好適な結合剤はポリアルケニル芳香族化合物であり、最も好ましいものはポリビニル芳香族化合物である。このような化合物の具体例には、ベンゼン、トルエン、キシレン、アントラセン、ナフタレンおよびジュレンのような芳香族化合物であって、ただし、好ましくは直接

剤の濃度は広範囲に変化してよく、リビング重合体の所望の分子量に応じて決定される。

反応段階(b)で製造されるリビング重合体の分子量は、広範囲に変化してよい。適当な数平均分子量は 5,000 ~ 150,000 であり、15,000 ~ 100,000 の数平均分子量が好ましい。結果的に、最終星形重合体の水素化重合体鎖の数平均分子量もまた、これらの範囲で変化してよい。

反応段階(a)で製造されたリビング重合体は、次に、反応段階(b)において、ポリアルケニル結合剤と反応させる。星形重合体を形成することのできるポリアルケニル結合剤は当業者に周知である。これらの結合剤は、通常は同じかまたは異なる電子求引性基、例えば、芳香核に結合した少なくとも2つのアルケニル基を有する化合物である。このような化合物は、少なくとも2つのアルケニル基が異なるリビング重合体と独立に反応を行な

これらに結合した少なくとも2つのアルケニル基により置換されている芳香族化合物が包含される。その具体例としては、ポリビニルベンゼン、例えば、ジビニル、トリビニルおよびテトラビニルベンゼン；ジビニル、トリビニルおよびテトラビニルオルト、メタおよびパラキシレン、ジビニルナフタレン、ジビニルエチルベンゼン、ジビニルビフェニル、ジイソプロピルベンゼン、ジイソプロベニルベンゼンおよびジイソプロベニルビフェニルが挙げられる。好適な芳香族化合物は、Aが場合により置換された芳香核であり、且つXが少なくとも2の整数である式

$A(C_6H_4-CH_2)_x$ により表わされる。ジビニルベンゼン、特に β -ジビニルベンゼンが最も好ましい芳香族化合物である。純粋または工業用等級のジビニルベンゼン（様々な量の他の単量体、例えばスチレンおよびエチルスチレンを含有する）

を使用してもよい。結合剤は、核の大きさを増大させる単量体、例えばスチレンまたはアルケル化スチレンを少量添加混合して使用してもよい。この場合、核はポリ（ジアルケニル結合剤／モノアルケニル芳香族化合物）核、例えば、ポリ（ジビニルベンゼン／モノアルケニル芳香族化合物）核を指す。これより、当然ながら、核を指す場合に用いるジビニルベンゼンという用語は、純粋または工業用等級のジビニルベンゼンを指す。

ポリアルケニル結合剤は、単量体の重合が実質的に完了した後にリビング重合体に添加されなければならない、即ち、実質的に全ての単量体がリビング重合体に変換された後にのみ該結合剤を添加すべきである。

ポリアルケニル結合剤の添加量は広範囲に変化してよいが、不飽和リビング重合体1モル当たり、少なくとも0.5モルを使用する。1～15モル、好

常は4～25、例えば7～15である。星形ホモポリマーは、式 $A-X-(A)_n$ で表わされ、および、星形共重合体は n が通常3～24の整数であり、且つ X がポリ（ポリアルケニル結合剤）核である式 $A-B-X-(B-A)_n$ で表わされ得る。

上記より、 X は好ましくはポリ（ポリビニル芳香族結合剤）核、より好ましくはポリ（ジビニルベンゼン）核であることがわかる。上述のように、核は架橋されていると考えられる。

このような星形重合体は、なお「活性種保有（living）」の状態であり、その後、公知の方法によりカルバニオン末端基と反応する化合物を添加することにより、不活性化、即ち「活性種殺滅（killed）」される。適当な不活性化剤の具体例としては、1つ以上の活性水素原子を有する化合物、例えば、水、アルコール（例えばメタノール、エタノール、イソプロパノール、2-エチルヘキサ

もしくは1.5～5モルの量を用いる。この量は、2段階以上において添加してよく、通常はリビング重合体の少なくとも80～85重量%が星形重合体に変換されるような量とする。

反応段階(b)は、反応段階(a)と同じ溶媒中で行なってもよい。適当な溶媒の例は前に記載した。反応段階(b)の温度もまた広範囲に変化してよく、例えば0℃～150℃、好ましくは20℃～120℃であり得る。また反応は不活性雰囲気下、例えば窒素下、および加圧下、例えば0.5～10bar (50,000～1,000,000Pa)の圧力下で行なってもよい。

反応段階(b)で製造された星形重合体の特徴は、架橋ポリ（ポリアルケニル結合剤）の緊密な中心または核、および、そこから外側に伸びる実質的に線状の不飽和重合体の多数のアームを有している点である。アームの数はかなり変化するが、通

ノール）またはカルボン酸（例えば酢酸）、活性ハロゲン原子、例えば塩素原子、を1つ有する化合物（例えばベンジルクロリド、クロロメタン）、エステル基1つを有する化合物、および、二酸化炭素を挙げることができる。この方法で不活性化できない場合は、リビング星形重合体は水素化段階(c)において不活性化する。

しかしながら、不活性化する前に、リビング星形重合体は、同じかまたは異なる、前述したジェンおよび／またはモノアルケニル芳香族化合物のような単量体と、別途さらに反応させてもよい。このように別途設けた反応段階の作用は、重合体鎖の数を増大するほかに、少なくとも2つの異なるタイプの重合体鎖を有するリビング星形重合体をさらに形成することである。例えば、リビングポリイソブレンから誘導したリビング星形重合体を、さらにイソブレン単量体と反応させて、異な

る数平均分子量のポリイソブレン鎖を有する別のリビング星形重合体を製造し得る。あるいは、リビング星形ポリイソブレンホモポリマーをスチレン単量体と反応させてポリイソブレンとポリスチレンのホモポリマー鎖の両方を有する別のリビング星形共重合体を形成してもよい。従って、異なる重合体鎖とは、異なる分子量の鎖および/または異なる構造の鎖を指すものである。これらのさらに別の重合反応は、本発明方法の反応段階(a)で記載した条件と実質的に同様の条件下で行ない得る。あらたに形成される別の鎖は、前述したとおり、ホモポリマー鎖、共重合体鎖等であり得る。

反応段階(c)で水素化される星形重合体の分子量は広範囲に変化してよい。適当な分子量は25,000~1,000,000であり、好ましい分子量は100,000~750,000であり、特に好ましい分子量は250,000~650,000である。ポリスチレンスケ

水素化星形重合体の分子量に相当している。

水素化は所望の方法で行なうことができる。水素化触媒は、例えば銅またはモリブデン化合物を使用し得る。貴金属を含有する化合物または貴金属化合物を水素化触媒として使用できる。周期律表の第VIII族の非貴金属、即ち、鉄、コバルト、および特にニッケル、またはその化合物を含有する触媒が好ましい。具体例としては、ラニーニッケルおよび珪藻土に担持させたニッケルを挙げることができる。金属ヒドロカルビル化合物をVIII族金属の鉄、コバルトまたはニッケルの何れかの有機化合物と反応させることにより得られる^{水素化}~~触媒~~触媒が特に好ましく、VIII族金属の有機化合物は、炭素原子を介して金属原子に結合する有機化合物を少なくとも1つ含有するものであり、例えば英国特許第1,030,306号明細書に記載のものである。アルミニウムトリアルキル(例えばアル

ールを用いたGPCで測定したピーク分子量として分子量を表わすのが適当である。

段階(c)において、星形重合体は何らかの適当な方法で水素化され得る。オレフィン性不飽和の少なくとも50%を水素化するのが適当であり、好適には少なくとも70%、より好ましくは少なくとも約90%、最も好ましくは少なくとも95%を水素化する。星形重合体が部分的にモノアルケニル芳香族化合物から誘導される場合には、水素化される芳香族不飽和がある場合、その量は、用いる水素化条件に依存する。しかしながら、このような芳香族不飽和の好ましくは10%未満、より好ましくは5%未満が水素化される。ポリ(ポリアルケニル結合剤)核がポリ(ポリアルケニル芳香族結合剤)核である場合には、使用する水素化条件に応じて、核の芳香族不飽和を再度水素化してもしなくてもよい。水素化星形重合体の分子量は、未

ミニウムトリエチルまたはアルミニウムトリイソブチル)を有機酸のニッケル塩基(例えばニッケルジイソプロピルサリシレート、ニッケルナフテネート、ニッケル2-エチルヘキサノエート、ニッケルジ-*n*-ブチルベンゾエート、分子中に炭素原子4~20個を有するオレフィンと一酸化炭素および水との酸触媒存在下での反応により得られる飽和モノカルボン酸のニッケル塩)、またはニッケルオレエート(eolate)またはフェノレート(例えばニッケルアセトニルアセトネート、ブチルアセトフェノンのニッケル塩)と反応させることにより得られる水素化触媒が好ましい。

星形重合体の水素化は、水素化反応の間に不活性であるような溶媒の溶液中で行なうのが最も適している。飽和炭化水素および飽和炭化水素の混合物が極めて適しており、重合^をが行なった際と同じ溶媒中で水素化を行なうのが有利である。

水素化星形重合体は、溶媒蒸発等のような何らかの従来方法により、水素化を行なった溶媒中から固体形態で回収し得る。あるいは、油、例えば潤滑油を溶液に添加し、混合物より溶媒を蒸発させて、生成物の濃縮液を形成してもよい。

官能化した水素化ブロック共重合体を種々の油に添加して本発明の組成物を製造し得る。油の具体例には、燃料油、例えば中間留分燃料、合成潤滑油のような潤滑油、例えばエステル油が包含されるが、好ましくは、鉱物潤滑油；粗製油および工業用油である。このような油中の水素化星形重合体の濃度は0.15～10重量%の範囲で広く変化してよく、特に0.1～5重量%、好ましくは0.5～2.5重量%が通常である。この量は組成物の重量を基にしたものである。官能性共重合体の濃縮液を、例えば、潤滑油中の溶液として製造し、これを次に潤滑油と混合して所望の最終組成物を形成

ル基であり、および、星形重合体は前記したようなものである。

本発明を以下に記載した実施例により更に説明する。

実施例 1～26

改質重合体の製造

2つのタイプの重合体をカルボキシル基の導入により改質した。即ち、「Shellvis」50

(「Shellvis」は商標である) --ポリスチレン-エチレン/プロピレンジブロック共重合体、分子量90,000(SV50)、水素化ポリイソブレン-エチレン/プロピレン重合体、分子量90,000(EP)、および「Shellvis」200 --英国特許第1575507号に記載の方法により製造された、ジビニルベンゼンと結合させた分子量35,000の水素化ポリイソブレンアームを有する星形重合体(SV200)を用いた。これらの製品の試料を、「lonox」330(商標)酸

するのが好都合な場合が多い。このような濃縮液は、少なくとも10重量%、好ましくは10～25重量%の官能性重合体を含有するのが適当である。

油が潤滑油である場合、これはまた腐食防止剤、および/または酸化防止剤、および/または洗浄剤、および/または極圧添加剤、および/または1種以上の別のVI向上剤、および/または流動点降下剤のような他の添加剤を含有してよい。

カルボキシル基の存在により官能化された水素化星形重合体は、それ自体新しい生成物であり、従って、そのまま本発明の別の態様を形成するものである。上記の式Iのスルホニルアジドとの反応により製造する場合には、これらの生成物は、式 $\text{R SO}_2 \text{NH}-$ の官能基を放射状のアーム上に有する星形重合体として定義することができ、式中、Rはカルボキシルを含有する有機性の基、特にカルボキシ芳香族基、例えばカルボキシフェニ

化防止剤(1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-1-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン)の存在下、種々の量の3-アジドスルホニル安息香酸(ASB)と共に、Brabender混合機中で200～215℃で加熱した。反応体の量および生成物のカルボキシル含有量の詳細を表Iに示す。最終生成物を精製するため、テトラヒドロフラン中に溶解し、濾過し、エタノール中への添加によりカルボキシル化重合体を沈澱させ、さらに場合により(表中に明示)水酸化ナトリウムで中和してそのナトリウム塩に変換した。

表 1

実施例	基 材	A S B 仕込量		NaOHに よる中和	TBN mmol/g	第2回精製後 のTBN ^{a)} (mmol/g)	Na mmol/g	S mmol/g	N mmol/g	カルボキシレート基 の数/重合体鎖 ^{b)} mol/mol	A S B反応 の効率 (%)
		mol/mol	mmol/g								
1 ^{d)}	SV50	0	0	N ^{f)}							
2 ^{e)}	SV50	0	0	N ^{g)}	0.002			0.002	0.001		
3	SV50	1.7	0.019	Y	0.017			0.014	0.016	1.2	73
4	SV50	2.3	0.025	N				0.021		1.9	84
5	SV50	4.8	0.053	Y	0.081	0.079 ^{h)}			0.038	3.4 ^{k)}	72 ^{k)}
6	SV50	5.6	0.083	N				0.055		5.0	88
7	SV50	9.5	0.105	N				0.083		7.5	79
8	SV50	10.1	0.112	Y	0.093			0.082	0.086	7.4	73
9	SV50	17.8	0.198	Y	0.513	0.213	0.470	0.157	0.109	14.1	79
10	SV50	18.1	0.201	N				0.138		12.4	68
11	SV50	37.0	0.411	N				0.212		19.1	52
12	SV50	38.3	0.426	Y	0.852	0.377	0.772	0.192	0.193	17.3	45
13	SV50	59.9	0.666	Y	0.592		0.772	0.258		23.2	39
14	SV50	62.4	0.693	N				0.260		23.4 ^{h)}	37
15 ^{e)}	EP	0	0	N				0.002			
16	EP	1.4	0.016	N				0.009		0.8	54
17	EP	4.9	0.055	N				0.028		2.5	50
18	EP	9.6	0.106	N				0.040		3.6	38
19	EP	17.9	0.199	N				0.062		5.6	31
20	EP	35.4	0.393	N				0.082		7.4	21
21	EP	58.8	0.654	N				0.100		9.0	15
22	SV200		0.023	N				0.022	0.017	0.8 ^{l)}	94
23	SV200		0.055	N				0.050	0.050	1.8 ^{l)}	92
24	SV200		0.109	N				0.053 ^{m)}	0.046 ^{m)}	1.9 ^{l)m)}	49 ^{m)}
25	SV200		0.197	N				0.031 ^{m)}	0.029 ^{m)}	1.1 ^{l)m)}	16 ^{m)}
26	SV200		0.396	N				0.104	0.090	3.6 ^{l)}	26

a) 過剰の NaOH を除去するための第2回精製： 実施例 27

THF に溶解し、等量のトルエンを添加し、濾過し、トルエン/THF (1/1) で洗浄し、さらに、濾液の溶媒を蒸発した。

b) S - 分析から算出した。また、重合体鎖当たりのカルボキシレート基の数の計算には Mn 90.000 を使用した。

d) Ionox 330 非存在下の反応条件に適用した。

e) Ionox 330 存在下の反応条件に適用した。

f) T A N = 0.001 mmol/g

g) T A N = 0.001 mmol/g

h) 高すぎる。濾液の濁り度を考慮した。

k) N - 分析から算出した。

l) SV 200 について：アーム当たりのカルボキシレート基の数、S - 分析およびアーム - Mn = 35.000 に基づく。

m) 均一試料中。

流動特性の測定

実施例 1 ~ 21 に記載したようにして製造した改質重合体を、無灰分散剤、Z D T P、分散剤「SAP 001」（過塩基性カルシウムアルキルサリシレート）および潤滑油「HV1-60」の予備混合の混合物に添加し、各場合において最終混合物を基にした濃度で、重合体が 1.0 重量%、SAP 001 が 2.0 重量% 並びに無灰分散剤および Z D T P が 7.7 重量% となるようにした。

実施例 9 の油は曇った琥珀色であったが、それを除いて全ての油は透明の明るい琥珀色で沈殿物は無かった。

100 °C における動粘性率を Ubbelohde 粘度計で測定した。高温、高剪断の粘性は、Ravenfield のテーバーブラグ粘度計を用いて、150 °C、

10^6 s^{-1} で測定した。弾性特性は 40 °C、 10^5 s^{-1}

$\sim 10^6 \text{ s}^{-1}$ の範囲の剪断速度 (shear rate) で、Lodge の応力系で測定した。この装置は剪断応力 σ の関数として第1法線応力差 (the first normal stress difference) P_N を測定するものである。関係式：

$$\log P_N = A + B \log \sigma \quad (1)$$

における定数 A および B は、回帰分析により求めた。剪断速度 10^6 s^{-1} での P_N は式 (1) において 10^6 と η の積で置き換えることにより計算した (この関係は粘度 $= \sigma /$ 剪断速度の定義に従ったものである)。第1法線応力差は $40^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ の範囲では温度に無関係であると仮定された。弾性の測定時には、応力計は 80°C 以下の温度でのみ操作された。種々の (非イオン性) VI 向上試薬に関して行なった測定により、第1法線応力差は $20 \sim 80^\circ\text{C}$ の範囲では温度に無関係であることが示されたが、 150°C まで温度に依存しないと仮定す

ることについては、特に、ミセル形成 VI 向上剤の場合には、疑問がある。応力計は現在では 140°C までの温度で使用でき、今後、イオノマー (ionomer) はこの温度で評価できるようになるであろう。

2つの別の弾性特性 (コンプライアンス J 、および緩和時間 τ) は 150°C 、 10^6 s^{-1} での P_N から、以下の関係式を用いて計算された。

$$J = P_N / 2 \sigma^2 \quad (2)$$

$$\tau = \eta J \quad (3)$$

最小油膜厚の最小値である $(h_{\min})_{\min}$ は、3.8 l Buick V-6 ガソリンエンジンのフロントメインベアリングでの実験値 $(h_{\min})_{\min}$ の解析から得た下記のモデル式 (SAE 報告文 880376 参照) から概算した。

$$(h_{\min})_{\min} = 0.035 + 0.52\eta + 1.18 \quad (4)$$

式中 η および τ は 150°C 、 10^6 s^{-1} での値である。

η が $\text{Pa}\cdot\text{s}$ 、 τ が μs で表示される場合、

$(h_{\min})_{\min}$ の単位は μm である。

これらの数値化した結果を表 II に示す。

表 II

重合体タイプ	実施例	V_k (100℃) mm^2/s	150℃, 10^6 s^{-1} での η $\text{mPa}\cdot\text{s}$	10^6 s^{-1} での 法線応力 KPa	コンプライアンス J 10^{-4} Pa^{-1}	緩和時間 $\eta \times J$ μs	計算値 (h_{max}) min μs
「Shellvis」50	SV50対照	14.0	2.94	1.65	0.95	0.28	1.83
	3	11.7	2.95	3.71	2.13	0.63	2.24
	6	12.5	2.75	3.22	2.13	0.59	2.24
	5	12.3	2.76	4.66	3.06	0.84	2.24
	7	13.0	2.86	3.79	2.68	0.71	2.24
	8	13.1	2.68	4.83	3.36	0.90	2.24
	10	13.3	2.63	4.04	2.56	0.67	2.24
	9	13.9	2.64	3.54	2.90	0.77	2.24
	11	14.1	2.58	1.05	0.79	0.20	1.55
	12	14.5	2.54	4.45	3.45	0.88	2.32
水素化イソブレン	15	9.41	2.92	4.12	2.41	0.70	2.30
	16	9.84	3.02	4.55	2.49	0.75	2.41
	17	10.67	3.11	5.91	3.06	0.95	2.68
	18	11.00	3.08	7.31	3.85	1.19	2.94
	19	12.85	3.05	9.26	4.98	1.52	3.31
	20	12.79	2.93	8.50	4.95	1.45	3.17
	21	12.37	2.74	7.19	4.79	1.31	2.91
「Shellvis」200	22	15.10	3.71	4.71	1.71	0.63	2.63
	23	13.80	3.37	4.27	1.88	0.63	2.45
	24	13.50	3.03	3.22	1.75	0.53	2.16
	25	14.90	2.90	3.04	1.81	0.52	2.08
	26	13.50	2.80	3.09	1.97	0.55	2.06

第1頁の続き

⑤Int. Cl. 5

識別記号

弁内整理番号

// C 08 F 297/04

MRE

7142-4J

C 10 M 151/04

8519-4H

(C 10 M 159/12

135:10

143:10

143:12

143:00

143:02

143:04

143:06)

C 10 N 30:02

6779-4H

40:25

60:10

70:00